

SÉRIE A N° 1315

N° D'ORDRE :

2184

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René COUSTAL

Ancien Élève de l'École Polytechnique

1^{re} THÈSE — ÉTUDE SUR LA PHOSPHORESCENCE DU SULFURE DE ZINC.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juin 1931 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN. . . .	Président.
J. PERRIN. . . .	} Examinateurs.
A. COTTON. . . .	

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1315

N° D'ORDRE :

2184

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René COUSTAL

Ancien Élève de l'École Polytechnique

1^{re} THÈSE — ÉTUDE SUR LA PHOSPHORESCENCE DU SULFURE DE ZINC.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1931 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN. . . .	Président.
J. PERRIN	} Examinateurs.
A. COTTON. . . .	



PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen	C. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique du globe		
Doyen honoraire...	M. MOLLIARD.		
Profes. honoraires.	H. LE CHATELIER.		
	H. LEBESGUE.		
	A. FERNBACH.		
	A. LEDUC.		
	E. HÉROUARD.		
	Émile PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	
	E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.	
	G. KÖNIGS	Mécanique physique et expérimentale.	
	P. JANET	Electrotechnique générale.	
	F. WALLERANT ...	Minéralogie.	
	P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.	
	M. CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	
	Émile BOREL	Calcul des probabilités et Physique mathém.	
	H. ABRAHAM	Physique.	
	M. MOLLIARD	Physiologie végétale.	
	E. CARTAN	Géométrie supérieure.	
	Gabriel BERTRAND ..	Chimie biologique.	
	Jean PERRIN	Chimie physique.	
	L. LAPICQUE	Physiologie générale.	
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.	
	G. URBAIN	Chimie générale.	
	L. MARCHIS	Aviation.	
	E. VESSIOT	Théorie des fonctions et théorie des transforma- tions.	
Professeurs	A. COTTON	Physique générale.	
	J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.	
	Charles FABRY	Physique.	
	R. LESPIEAU	Théories chimiques.	
	P. PORTIER	Physiologie comparée.	
	Charles PÉREZ	Zoologie.	
	É. BLAISE	Chimie organique.	
	P.-A. DANGEARD ..	Botanique.	
	Rémy PERRIER ...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).	
	Léon BERTRAND ...	Géologie structurale et géologie appliquée.	
	E. RABAUD	Biologie expérimentale.	
	G. JULIA	Mathématiques générales.	
	Paul MONTEL	Mécanique rationnelle.	
	V. AUGER	Chimie appliquée.	
	P. WINTREBERT ...	Anatomie et histologie comparées.	
	O. DUBOSCQ	Biologie maritime.	
	Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.	
	A. MAILHE	Étude des combustibles.	
	L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynamique.	
	Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.	
	Ch. JACOB	Géologie.	
	P. PASCAL	Chimie minérale.	
	Léon BRILLOUIN ..	Théories physiques.	
	E. ESCLANGON	Astronomie.	
	H. BÉNARD	Mécanique expérimentale des fluides.	
	MAUGUIN	Minéralogie.	
	L. BLARINGHEM ...	Botanique.	
E. PÉCHARD	Chimie (Enseig ^t P. C. N.)	L. JOLEAUD	Paléontologie.
A. GUILLET	Physique.	M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
M. GUICHARD	Chimie minérale.		
A. MICHEL-LÉVY ..	Pétrographie.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
A. DEREIMS	Géologie.	BÉGHIN	Mécanique théorique des fluides.
A. DENJOY	Calcul différentiel et in- tégral.	FOCH	Mécanique expérimen- tale des fluides.
H. MOUTON	Chimie physique.	PAUTHENIER	Physique (P. C. N.).
A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
L. DUNOYER	Optique appliquée.		
M. JAVILLIER	Chimie biologique.	De BROGLIE	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY	Zoologie.	LABROUSTE	Physique du Globe.
A. DEBIERNE	Radioactivité.	FREUNDLER	Chimie (P. C. N.).
E. DARMOIS	Physique.	PRENANT	Zoologie
G. BRUHAT	Physique.	P. JOB	Chimie générale.
A. GUILLIERMOND .	Botanique (P. C. N.).	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
F. PICARD	Zoologie (Évolution des êtres organisés).		

Secrétaire..... A. PACAUD

A MON MAITRE

MONSIEUR JEAN PERRIN
de l'Institut

*En témoignage de ma respectueuse
affection.*

Étude sur la phosphorescence du sulfure de zinc

INTRODUCTION

Lorsque j'ai entrepris le présent travail, j'avais d'abord en vue de poursuivre les travaux de A. A. GUNTZ et ceux de R. TOMASCHEK sur les sulfures de zinc phosphorescents.

Après avoir répété les expériences de ces deux auteurs avec des résultats sensiblement concordants, j'ai pensé que les affirmations contradictoires des anciens auteurs devaient pouvoir être corrigées, simplement en apportant un soin plus méticuleux à la purification des substances employées.

Il me fallait, pour cela, disposer d'une méthode sûre pour le contrôle de la pureté des matières premières utilisées, ainsi que des produits obtenus. J'ai eu recours à l'analyse spectrale par la méthode des raies ultimes, découverte et mise au point par M. A. de GRAMONT.

J'ai alors trouvé que la connaissance de la nature chimique des substances incorporées à un sulfure de zinc au cours de la préparation du sulfure phosphorescent ne suffisait pas pour prévoir les caractères de la phosphorescence obtenue. Il m'a paru au contraire que les conditions physiques de la préparation jouaient le rôle principal et que, selon ces conditions, l'influence des substances incorporées pouvait être extrêmement variable.

J'ai recherché une méthode de préparation qui, par sa simplicité théorique, puisse servir de base à une étude générale et à laquelle on puisse comparer toutes les autres. J'y suis parvenu par l'union directe du zinc et du soufre purs, à l'état de poudres impalpables. C'est ce que j'ai appelé « la méthode par explosion ». Grâce à cette méthode, j'ai pu découvrir un sulfure de zinc très phosphorescent spectrographiquement exempt de toute trace de phosphorogène, en particulier de Cu et de Mn, bien que la présence d'un de ces deux métaux fut considérée jusqu'ici comme indispensable.

L'existence d'un tel sulfure phosphorescent pur m'a conduit à envisager l'existence d'une nouvelle forme de l'« induction moléculaire » de M. Jean PERRIN.

J'ai pu ensuite indiquer la nature probable du véritable rôle des corps agissant à l'état de traces sur la phosphorescence, soit comme phosphorogènes, soit comme anti-phosphorogènes ou poisons de la phosphorescence. J'ai montré que ces corps étaient au nombre de cinq, groupés ensemble dans le tableau périodique des éléments.

J'ai tenté alors de relier les résultats obtenus par la méthode par explosion à ceux obtenus par les autres méthodes de préparation du sulfure de zinc phosphorescent.

Enfin, j'ai fait l'étude physique des propriétés de la phosphorescence obtenue, principalement dans le cas de mon sulfure phosphorescent spectrographiquement pur.

J'ai essayé de préciser les caractères généraux de la décroissance de la phosphorescence en fonction du temps et de la température, les résultats obtenus à ce sujet par les anciens auteurs présentant des contradictions du même genre que celles rencontrées dans la question des phosphorogènes.

J'ai dû, pour les mesures quantitatives, mettre au point des méthodes et des instruments adaptés aux conditions très particulières de la phosphorescence.

J'ai effectué la plupart de mes expériences au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris. J'ai été heureux de bénéficier des ressources et des facilités de travail dont on y dispose, ainsi que des conseils bienveillants de MM. Jean PERRIN et Francis PERRIN.

Je dois aussi beaucoup de remerciements à M. DUREUIL, qui a bien voulu mettre à ma disposition les appareils de son laboratoire de l'Institut d'Optique et m'aider de toute sa compétence en matière d'analyse spectrale.

Je dois encore remercier M. F. PREVET qui a participé à l'exécution matérielle de plusieurs de mes expériences.

Enfin, j'ai pu me consacrer à ce travail grâce à l'octroi par la Faculté des Sciences de Paris d'une bourse Arconati-Visconti.

PREMIÈRE PARTIE

LA MÉTHODE PAR EXPLOSION

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

1. Alors que la photoluminescence de plusieurs corps naturels, tels que la fluorine et le diamant, semble avoir été remarquée de toute antiquité, et que certaines préparations secrètes, probablement à base de sulfure de calcium, semblent avoir été connues au Moyen Age, ce n'est qu'à une époque relativement récente qu'a été découvert le sulfure de zinc phosphorescent.

C'est en 1866, en effet, que SIDOT ⁽¹⁾, au cours d'expériences sur la cristallisation artificielle du sulfure de zinc, eut l'idée de chauffer diverses variétés de ce sulfure (sulfure artificiel amorphe ou blende naturelle) dans des tubes en porcelaine traversés par des courants de gaz divers (azote, hydrogène sulfuré, gaz sulfureux). Dans les parties les moins chaudes du tube, il se déposait de petits cristaux de sulfure de zinc en forme de prismes à douze faces, surmontés de pyramides hexagonales. Quelques-uns de ces cristaux luisaient dans l'obscurité après avoir été exposés un instant à la lumière du jour.

La réussite de cette expérience est très difficile, et jusqu'en 1888 SIDOT fut le seul à pouvoir l'obtenir.

VERNEUIL ⁽²⁾, après avoir trouvé le secret de la préparation de l'enduit de BALMAIN, à base de sulfure de calcium, s'attaqua au problème du sulfure de zinc phosphorescent, et il parvint à reproduire le sulfure de SIDOT : il employait un courant de gaz sulfureux, qui lui paraissait préférable à tout autre gaz, mais il n'améliora pas sensiblement la méthode de SIDOT.

⁽¹⁾ SIDOT, *C.R., Ac. Sci.*, **63**, p. 188 (1866).

⁽²⁾ VERNEUIL, *C. R.*, **106** p. 1106 (1888) et **107**, p. 101 (1888).

2. Bien que, dès 1883, les recherches de LECOQ de BOISBAUDRAN-CROOKES-WIEDMANN sur la phosphorescence cathodique eussent mis en évidence le rôle d'une impureté constituée par des traces d'un métal étranger (métal se révélant par un spectre caractéristique de luminescence), on n'eut pas l'idée de généraliser cette notion de phosphorogène pour l'appliquer au cas du sulfure de zinc. On pensait plutôt que le sulfure de zinc phosphorescent devait être très pur.

Aussi, Ch. HENRY ⁽¹⁾ apporta-t-il tous ses soins à la purification du sulfure de zinc, purification qu'il obtenait par le moyen de précipitations successives, en calcinant le sulfure obtenu à l'abri de l'air, il obtint des quantités notables de sulfure de zinc phosphorescent.

Malgré ce progrès, les résultats continuaient à être variables, et la réussite était une question de tour de main.

A partir de 1904, l'étude du sulfure de zinc phosphorescent entra dans une nouvelle phase, caractérisée par la recherche de substances phosphorogènes.

Cette notion de phosphorogènes, c'est-à-dire de corps qui, à l'état de traces, seraient indispensables à la phosphorescence, remporta en effet de brillants succès avec les sulfures de calcium, de strontium, de baryum (travaux de KLATT et LENARD ⁽²⁾, MOURELO, de VISSER).

Pour ce qui concerne la phosphorescence cathodique, les travaux de M. G. URBAIN, puis de BRUNINGHAUS avaient complètement éclairci la notion nouvelle et permis d'étendre à la phosphorescence la notion de concentration optimum établie pour les fluorescences en cuves d'épaisseur fixe.

Presque simultanément, HOFFMAN et DUCCA ⁽³⁾, GRUNE ⁽⁴⁾, JORRISEN et RINGER ⁽⁵⁾ entreprirent l'étude du sulfure de zinc phosphorescent, au moyen des règles éprouvées pour les autres corps phosphorescents. Selon ces règles :

- 1° Le produit rigoureusement pur ne peut pas être phosphorescent ;
- 2° Il est nécessaire d'y ajouter une trace d'un métal étranger ;
- 3° Il est nécessaire d'y ajouter également une certaine proportion d'un sel alcalin ;
- 4° Une calcination doit terminer l'opération.

Les auteurs précités confirmèrent l'existence de plusieurs phosphorogènes pour le sulfure de zinc. Ils trouvèrent, de plus, des corps jouant en quelque sorte le rôle d'anti-phosphorogènes ou de poisons de la phosphorescence ; et ils publièrent des listes de ces deux espèces de corps. Malheureusement, les listes en question ne sont pas d'accord entre elles : tel corps cité par un auteur comme phosphorogène est cité par un autre comme poison, et vice versa.

LENARD, lui, déclarait à cette époque que le sulfure de zinc pouvait être phosphorescent sans phosphorogène, ou plutôt que le rôle de phosphorogène pouvait être tenu par quelques-uns des atomes du zinc contenu dans le sulfure. Quant aux sels alcalins, ils ne lui semblaient pas non plus nécessaires.

⁽¹⁾ Ch. HENRY, *C. R.*, **115**, p. 505 (1892).

⁽²⁾ *Annales de Physique*, 1909.

⁽³⁾ HOFFMANN et DUCCA, *Ber. Chem. Ges.*, **37**, III, p. 3407 (1904).

⁽⁴⁾ GRUNE, *Ber. Chem. Ges.*, **37**, III, p. 3407 (1904).

⁽⁵⁾ JORRISEN et RINGER, *Ber. Chem. Ges.*, **37**, IV, p. 3983 (1904).

3. En 1917, Elisabeth Mac DOUGALL, Alfred WALTER STEWARD et Robert WRIGHT ⁽¹⁾ entreprirent une vaste étude systématique. Ils déclarèrent que le sulfure de zinc phosphorescent vert existe en l'absence de tout phosphorogène ; qu'il existe toutefois un phosphorogène pour le sulfure de zinc à phosphorescence orangée, à savoir : le manganèse. Ils trouvèrent aussi que les sels alcalins sont utiles sans être indispensables.

Malgré ce remarquable travail, au cours duquel furent essayés tous les métaux de la nomenclature, malgré le soin extrême que les auteurs vont désormais apporter à la purification des substances étudiées, les contradictions recommencent.

MOURELO ⁽²⁾, n'emploie pas de sels alcalins ; il trouve des phosphorogènes nombreux : arsenic, cuivre, manganèse, antimoine.

TIEDE et SCHLEEDE ⁽³⁾ trouvent le cadmium comme phosphorogène.

J. SCHMIDT ⁽⁴⁾ indique le tungstène.

4. Une nouvelle étude systématique d'ensemble paraissait s'imposer. Elle fut faite presque simultanément par R. TOMASCHEK ⁽⁵⁾ et A. A. GUNTZ ⁽⁶⁾.

Cette fois, on apporta un soin extraordinaire à la réalisation de la pureté des substances. Pour la première fois, deux auteurs se trouvèrent absolument d'accord sur les phosphorogènes du sulfure de zinc, et les résultats obtenus, en particulier par GUNTZ, peuvent être considérés comme représentant les idées admises sans contestation jusqu'à ces derniers temps sur la phosphorescence du sulfure de zinc :

1° Le sulfure de zinc rigoureusement pur n'est jamais phosphorescent.

2° Il y a seulement deux phosphorogènes : le cuivre, qui donne la phosphorescence verte, et le manganèse qui donne la phosphorescence orangée.

3° L'association du cuivre et du manganèse donne la phosphorescence jaune.

Quant aux contradictions des anciens auteurs, GUNTZ les interprète de la façon suivante :

Les métaux essayés n'agissaient que par le cuivre qu'ils contenaient à l'état d'impureté. Comme le phosphorogène cuivre est soumis à la loi de l'optimum, c'est-à-dire que sa concentration ne doit pas être supérieure à une certaine valeur, d'ailleurs assez faible, un même métal donnait une action utile ou nuisible selon que le cuivre contenu à l'état d'impureté était en quantité plus ou moins grande.

Quant au sulfure de zinc soi-disant pur, il contenait en réalité un peu de cuivre.

⁽¹⁾ Elisabeth Mac DOUGALL, Alfred WALTER STEWARD et Robert WRIGHT, *Trans. Chem. Soc.*, t. II, p. 663 (1917).

⁽²⁾ MOURELO, *Mon. Scient. Quesneville*, 1922.

⁽³⁾ TIEDE et SCHLEEDE, *Chem. Ber.*, **53**, p. 1721 (1920).

⁽⁴⁾ J. SCHMIDT, *Ber. Chem.*, **505**, p. 3928 (1922).

⁽⁵⁾ R. TOMASCHEK, *Ann. der. Phys.*, t. **65**, p. 189 (1921).

⁽⁶⁾ A. A. GUNTZ, Thèse, Paris, 1925.

GUNTZ, pour justifier son interprétation, fait remarquer :

1° que le cuivre est un métal difficilement éliminable à l'état de traces ;

2° que l'atmosphère des laboratoires contient des particules arrachées par la flamme à l'extrémité des tubes de cuivre des becs Bunsen et des rampes à gaz ;

3° que l'eau distillée est généralement préparée dans un alambic de cuivre et souvent condensée dans un serpentín de même métal ;

4° que les sels alcalins, et en particulier le chlorure de sodium, sont industriellement concentrés dans des appareils en cuivre ;

5° que l'ammoniaque dissout le cuivre avec facilité ;

6° que le cuivre agit nettement à des concentrations de 10^{-6} .

Ainsi, d'après GUNTZ, « il faut appliquer à la chimie des corps phosphorescents la technique pasteurienne de l'asepsie ».

Outre les phosphorogènes proprement dits, GUNTZ a découvert que le cadmium peut remplacer isomorphiquement une partie du zinc du sulfure de zinc phosphorescent, et cela jusqu'à près de 30 %. On obtient ainsi des sulfures à phosphorescence rouge.

Tel était l'état de la question quand j'ai entrepris mes recherches.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DU ZnS PAR UNION DIRECTE DE Zn ET DE S

5. L'idée théorique la plus simple, pour préparer le sulfure de zinc pur est de faire réagir directement l'un sur l'autre du soufre et du zinc purs.

Au point de vue pratique, toutefois, je me suis heurté à plusieurs difficultés. Néanmoins, je suis parvenu à mettre au point cette méthode, et j'en ai fait la base de toutes mes recherches ultérieures.

J'ai essayé diverses façons de faire réagir le zinc et le soufre :

En faisant passer des vapeurs de soufre sur du zinc fondu chauffé au rouge, on obtient du sulfure de zinc ; mais l'opération est peu pratique et ne donne qu'un faible rendement. En effet, le zinc se recouvre d'une couche infusible de sulfure, qui protège la masse principale et arrête la réaction.

Si on fait fondre ensemble le soufre et le zinc, le soufre se volatilise à une température inférieure à celle qui serait nécessaire pour effectuer la combinaison, et l'on n'obtient que des quantités insignifiantes de produit.

6. Si l'on mélange dans les proportions atomiques de la poudre de zinc et de la fleur de soufre, on a, par contre, une réaction très violente et complète, qu'il suffit d'amorcer en un point par une flamme. Le mélange soufre-zinc en poudre impalpable constitue même un violent explosif qui peut détonner au choc et si l'on ne prend pas de précautions spéciales, il n'y a aucun résidu à recueillir après l'explosion : le sulfure de zinc produit se dissipe dans l'atmosphère sous forme d'une épaisse fumée blanche.

ÉTUDE PHYSIQUE DE LA RÉACTION PAR UNION DIRECTE

7. Avant d'entreprendre l'étude des moyens de purification du soufre et du zinc, j'ai étudié, au point de vue physique, la réaction $\text{Zn} + \text{S} = \text{ZnS}$.

La combinaison du soufre et du zinc dégage une très grande quantité de chaleur :



Comme, d'autre part, la réaction est très rapide, on conçoit que le sulfure de zinc obtenu puisse être, pendant un instant, porté à une très haute température. La détermination expérimentale de la température atteinte est très délicate et incertaine : le pyromètre optique ne donne pas de résultats sûrs. Toutefois, on peut, par le calcul, avoir une idée de la valeur de cette température.

8. Si l'on admet que la déperdition de chaleur par conductibilité est négligeable, vis-à-vis de celle que cause le rayonnement selon la loi de Stephan, on peut, en effet, établir l'équation suivante :

$$\frac{\sigma}{JV\mu C} T^4 + T - \frac{Q}{MC} - T_0 - \frac{\sigma}{JV\mu C} T_0^4 = 0$$

formule dans laquelle les lettres ont les significations suivantes :

J = équivalent mécanique de la calorie-gramme ($4, 18 \cdot 10^7$ ergs) ; σ = constante de Stefan ($6 \cdot 10^{-5}$ c.g.s) ; V = vitesse de propagation de la combustion ; μ = densité du mélange explosif ; C = chaleur spécifique du sulfure de zinc ; T = température absolue maximum obtenue ; T_0 = température absolue ambiante ; Q = chaleur de réaction de $Zn + S = ZnS$; M = masse moléculaire de ZnS.

L'équation se résout par approximations successives. On trouve ainsi, pour une température ambiante de 17° centigrades :

Pour V = ∞	T - 273°	= 3412°
= 10 m/sec.	»	= 3411°
= 1 m/sec.	»	= 3398°
= 10 cm/sec.	»	= 3287°
= 1 cm/sec.	»	= 2759°
= 1 mm/sec.	»	= 1851°

Nous verrons qu'il y a des moyens de ralentir la vitesse de la combustion ; mais on ne peut guère descendre au-dessous de quelques centimètres par seconde, de sorte que l'on peut dire que, dans tous les cas, la température de 3.000° centigrades est atteinte ou dépassée. Bien entendu, on ne peut prétendre donner la véritable température mieux qu'à une centaine de degrés près. Les nombres cités plus haut sont les résultats bruts du calcul numérique.

9. Le mécanisme de la réaction reste à élucider. L'action de l'air atmosphérique doit être éliminée car, d'une part, j'ai fait l'expérience dans l'azote, dans le gaz carbonique, et dans le gaz sulfureux ; d'autre part, surtout, j'ai fait l'expérience dans un vide assez poussé (l'amorçage se faisait électriquement) et l'explosion n'était pas moins violente qu'à l'air libre.

Cette dernière expérience semble réfuter aussi les explications basées sur la présence de gaz occlus dans la poudre de zinc.

Dans une autre expérience, j'ai laissé séjourner pendant une heure le mélange explosif habituel sous une cloche où une pompe à huile entretenait un vide de l'ordre du $\frac{1}{10}$ mm. Aussitôt sorti de la cloche, le produit a servi à des expé-

riences d'explosion, qui ont donné exactement les mêmes particularités que celles faites avec du produit dont les gaz occlus n'avaient pas été extraits.

Enfin, j'ai fait une contre-épreuve consistant à envoyer pendant plusieurs heures un courant d'azote ayant barboté dans l'ammoniaque, sur du zinc impalpable chauffé à diverses températures. Le mélange explosif préparé à partir du zinc ainsi traité n'a, lui non plus, montré aucune particularité nouvelle.

En outre, cette dernière expérience semble écarter l'hypothèse d'un azoture de zinc explosif éventuellement présent dans le mélange.

INFLUENCE DE LA NATURE PHYSIQUE DU ZINC ET DU SOUFRE EMPLOYÉS

10. La réaction ne se produit bien qu'avec du zinc en poudre absolument impalpable (grains dont l'épaisseur est de quelques microns). Avec une poudre dont les grains sont de l'ordre du centième de millimètre, la réaction ne se propage pas. Avec des grains encore plus gros, on ne peut plus l'amorcer.

Le zinc en morceaux peut se pulvériser dans un mortier lorsqu'il est à une température de 205°, mais on n'obtient jamais par ce procédé de poudre assez fine. La poudre de zinc du commerce convient très bien, malheureusement nous verrons plus loin qu'elle est très impure.

Pour le soufre, au contraire, il n'est pas nécessaire d'employer une poudre extrêmement fine — cela est seulement préférable pour obtenir des produits bien homogènes — la réaction s'effectue très bien avec du soufre simplement écrasé dans un mortier. Cette circonstance est très favorable à l'emploi de soufre très pur qu'on obtient plus facilement en morceaux qu'en poudre impalpable. Les différentes variétés allotropiques du soufre donnent pratiquement les mêmes résultats.

VARIATION DE LA VIOLENCE DE LA RÉACTION

11. La réaction présente son maximum de violence lorsque le mélange contient en masse environ trois fois plus de zinc que de soufre. Dans ces conditions, si le mélange est parfaitement homogène et légèrement comprimé, il détonne au choc avec une extrême violence.

L'excès de zinc nécessaire ne s'explique pas par la formation d'oxyde de zinc. Pour le montrer, j'ai fait l'expérience dans divers gaz exempts d'oxygène et même dans le vide.

Avec la poudre de zinc ordinaire du commerce, il y a lieu de débarrasser d'abord le zinc de la quantité notable d'oxyde qu'il contient déjà, ce que l'on peut faire simplement en laissant la poudre séjourner plusieurs heures dans une solution étendue d'acide chlorhydrique.

La nécessité de cet excès de zinc n'a pu encore être expliquée d'une façon satisfaisante.

Si l'on mélange le zinc et le soufre dans les proportions atomiques, soit environ 2 de zinc pour 1 de soufre, la réaction est encore explosive et trop violente pour être utilisée ; la puissance de l'explosif étant encore dans ce cas du même ordre que celle de la poudre noire ordinaire.

Si la proportion de soufre est plus grande, la réaction se modère notablement et il devient possible de recueillir une partie du sulfure de zinc formé.

On peut ajouter ainsi au mélange $\text{Zn} + \text{S}$ en proportions moléculaires, jusqu'à 10 % de soufre ; la réaction devient alors très pénible à amorcer et se propage difficilement. De plus, le produit obtenu cesse d'être homogène.

D'une façon générale, l'adjonction de substances étrangères en quantité notable diminue la violence de la réaction, qui ne s'amorce plus que difficilement lorsqu'on atteint 10 % en masse.

Il faut faire une exception pour l'action de l'acide borique, découverte par F. PREVET ⁽¹⁾, dont on peut ajouter jusqu'à 20 % sans empêcher la réaction.

⁽¹⁾ F. PREVET, *C. R.*, **188**, 1929, p. 903.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA PURETÉ DES SUBSTANCES EMPLOYÉES

12. Dès mes premières expériences de préparation du sulfure de zinc par explosion, j'ai obtenu des substances phosphorescentes sans adjonction délibérée de phosphorogène ou de fondant ; mais il était à présumer que les substances employées étaient assez impures pour contenir d'avance le phosphorogène nécessaire. De plus, un échantillon de zinc en poudre impalpable, vendu comme pur, m'avait donné un sulfure non phosphorescent, et cela semblait confirmer les expériences faites par les anciennes méthodes. Malheureusement, si on incorporait au mélange explosif préparé à l'aide de ce zinc « pur » une trace de cuivre, le produit obtenu continuait à être dépourvu de phosphorescence. De sorte qu'il apparaissait comme probable que ce zinc était en réalité très impur, soit qu'il contint déjà une dose trop forte de cuivre, soit qu'il contint d'autres substances détruisant la phosphorescence.

Il ne suffisait donc pas de chercher des méthodes de purification du zinc, il fallait surtout disposer d'une méthode de contrôle de cette purification.

Or, pour doser des traces infinitésimales de métaux tels que le cuivre, les méthodes microchimiques ordinaires échouent en présence du très grand excès de zinc devant lequel on se trouve en présence. De plus, il fallait pouvoir déceler la présence de n'importe quel élément étranger contenu dans le zinc.

13. J'ai eu alors recours à l'analyse spectrale ⁽¹⁾ comme étant la seule méthode à la fois générale et très sensible. Pour chaque produit étudié, les spectres ont été pris avec deux appareils : un spectrographe à deux prismes, en crown uviol, à objectif de champ de 52 millimètres d'ouverture et de 852 millimètres de foyer pour la raie F bleue de l'hydrogène, et un spectrographe à un prisme de quartz Cornu, à objectif de quartz de 400 millimètres de foyer, pour les raies D du sodium.

(1) J'ai fait toutes mes déterminations spectrographiques à l'Institut d'Optique, où M. DUREUIL, spécialiste de ses questions, a bien voulu mettre à ma disposition son laboratoire et ses appareils.

La région la plus intéressante pour la recherche des traces de cuivre est celle que donne le premier de ces appareils, qui présente en outre l'avantage d'une plus forte dispersion. Elle comprend tout le visible et une partie de l'ultra-violet, jusqu'à λ 3.170.

J'ai utilisé concurremment les spectres d'arc et les spectres d'étincelle. L'étincelle employée était due à la décharge d'un condensateur d'une capacité totale de 0,0032 microfarads, intercalé dans le secondaire, comprenant 45.000 tours, d'une bobine d'induction fonctionnant en transformateur du courant alternatif de la ville, sans rupteur ni capacité dans le primaire.

Les plaques employées étaient, dans le cas de l'étincelle, des plaques JOUGLA, bande mauve ; dans le cas de l'arc, qui sature plus rapidement les plaques, des micro-Lumière ; dans quelques cas particuliers, j'ai eu recours à des plaques ortho-chromatiques.

La méthode employée était celle des raies ultimes de A. de GRAMONT. J'ajoute que les appareils que j'ai utilisés à l'Institut d'Optique étaient précisément ceux dont s'était servi A. de GRAMONT au cours de ses remarquables expériences.

Par une circonstance heureuse, il se trouve que le corps le plus important à rechercher dans les sulfures de zinc phosphorescents, à savoir : le cuivre, est en même temps le plus commode à déceler par l'analyse spectrale. En effet, d'une part ses deux raies ultimes présentent une sensibilité prodigieuse ; d'autre part, elles ont des longueurs d'onde respectives de 3.274 Å et 3.247 Å qui les placent dans une région où la plaque photographique est très sensible.

14. Par cette méthode spectrographique, j'ai constaté que tous les zincs commerciaux contenaient plusieurs impuretés : Fe, Sn, Al, Cd et, en particulier, Cu qui était toujours présent.

J'ai même constaté que le zinc en poudre soi-disant pur, dont j'ai parlé plus haut, était encore plus impur que le zinc ordinaire. Et j'ai pu reproduire un zinc ayant toutes les caractéristiques du zinc dit pur, en ajoutant au zinc ordinaire des quantités allant jusqu'à plusieurs millièmes de diverses impuretés métalliques.

Je me suis procuré des zincs d'origines très diverses, ils avaient tous des compositions voisines, et la pureté des zincs en poudre impalpable était toujours notablement inférieure à celle des zincs en morceaux, qui eux-mêmes contenaient toujours des traces de Cu.

Toutefois, l'usine allemande de Schuchardt a bien voulu entreprendre des recherches à ce sujet et monter une fabrication spéciale. J'ai reçu ainsi des échantillons de zinc en poudre impalpable, de plus en plus purs. Je faisais au fur et à mesure le contrôle spectrographique et je le communiquais à Schuchardt. Finalement, j'ai eu un zinc d'une pureté extrême : les deux raies ultimes du cuivre apparaissaient encore, à peine visibles, après des poses assez prolongées, mais il devenait impossible de savoir si elles provenaient du zinc ou des supports entre lesquels jaillissait l'arc ou l'étincelle. Ces supports étaient, au début, constitués par des cylindres de magnésium très pur, dans lesquels on

pratiquait des cavités destinées à recevoir le produit étudié ; ces cavités étaient ensuite nettoyées par un séjour très prolongé dans l'acide chlorhydrique pur.

15. J'ai alors cherché si l'on ne pourrait pas trouver un support ne donnant pas du tout les raies ultimes du cuivre. Et, après de nombreuses tentatives infructueuses faites dans cette voie, j'ai pu me procurer des fragments du tellure préparé par M. DAMIENS ⁽¹⁾, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris. Ce tellure avait été contrôlé par M. A. de GRAMONT, qui en avait suivi la purification graduelle, d'abord au spectroscope, jusqu'à disparition des raies vertes du cuivre, puis au spectrographe, jusqu'à suppression complète des deux raies ultimes λ 3274 et λ 3247. En prenant le spectre d'étincelle du tellure avec self-induction, celui-ci ne laissait subsister que quelques rares lignes du tellure. Le fait que le spectre est très peu chargé est d'ailleurs très favorable à l'étude spectrographique complète des substances mises sur un support constitué par ce tellure.

16. L'expérience a été réalisée avec le zinc de Schuchardt et avec le sulfure de zinc préparé avec lui. Le résultat est que ce zinc était d'une pureté absolue, en particulier, il ne restait aucune trace de cuivre. Ici, se place une curieuse remarque : pour que cette poudre de zinc reste ainsi exempte de cuivre, il faut la conserver avec un soin méticuleux. J'ai fait l'expérience de laisser quelques minutes sur une table du laboratoire un peu de poudre de zinc pur sur un morceau de papier blanc et d'en contrôler ensuite la pureté : le zinc contenait alors des traces appréciables de cuivre. Ceci justifie pleinement les assertions de GÜNTZ sur l'extrême difficulté de se mettre à l'abri de la présence de cette impureté.

⁽¹⁾ A. DAMIENS, *Recherches sur le tellure et ses dérivés hallogénés*, Thèse doctorat, Paris, 1922, *Ann. de Chimie*, 1922.

CHAPITRE IV

LE SULFURE DE ZINC PHOSPHORESCENT SANS PHOSPHOROGÈNE

17. Le sulfure de zinc préparé par explosion à partir du zinc spectrographiquement pur de Schuchardt est très phosphorescent. Sa phosphorescence est — qualitativement et quantitativement — voisine de celle du sulfure préparé par les anciennes méthodes, et activé au cuivre. Rappelons que le contrôle de la pureté de mon sulfure a été fait après achèvement de toutes les manipulations nécessaires à la fabrication. Il apparaît donc comme bien établi que le sulfure de zinc peut être phosphorescent, dans certaines conditions en l'absence de substances phosphorogènes étrangères au zinc et au soufre eux-mêmes ou à une de leurs combinaisons éventuellement possibles.

On pourrait sans doute prétendre que le phosphorogène existe cependant à des doses de l'ordre de 10^{-7} , trop faibles pour être décelées par l'analyse spectrale ; mais une telle interprétation échappe complètement à l'expérience et perd tout intérêt si l'on remarque que, à des concentrations aussi faibles, il doit exister dans n'importe quelle substance un nombre considérable d'impuretés, de telle sorte qu'il n'y a plus aucune raison pour attribuer la phosphorescence au Cu ou au Mn plutôt qu'à tout autre corps.

Il est d'ailleurs à remarquer que les qualités phosphorescentes de mon sulfure se sont progressivement améliorées au fur et à mesure que la purification s'avavançait.

Enfin, nous verrons plus loin que l'adjonction délibérée de traces de Cu très inférieures à l'optimum classique, altère la phosphorescence du sulfure pur préparé par explosion.

18. Les résultats qui précèdent sont importants pour la théorie : en effet, la notion de phosphorogène et celle de l'optimum de concentration de ce dernier, se trouvaient à la base des diverses théories explicatives de la phosphorescence. Des calculs comme ceux de LENARD ou de A. A. GÜNTZ avaient conduit à répartir l'énergie lumineuse totale entre les atomes de phosphorogène à raison de quelques quanta par atome. S'il n'y a pas de phosphorogène ou même si la concentration en est réduite au $1/100$ ou au $1/1000$ de

ce que l'on admettait, les calculs en question perdent leur signification primitive.

Une conséquence de ces calculs subsiste néanmoins : J'ai déterminé approximativement l'énergie lumineuse totale de mon sulfure pur, elle est du même ordre de grandeur que celle emmagasinée par les sulfures à phosphorogènes. Il ne peut donc y avoir qu'une faible proportion des molécules de ZnS qui fixent un ou plusieurs quanta et cette proportion peut même être estimée de l'ordre de 10^{-4} , valeur de la concentration dite optimum pour le phosphorogène cuivre.

Cette faible proportion de molécules actives peut s'interpréter de deux façons différentes.

A défaut de substances étrangères jouant le rôle de phosphorogène, il pourrait y avoir néanmoins des « centres phosphorogènes » constitués soit par des molécules de ZnS dans un état spécial, soit par des molécules autres que ZnS telles que Zn^2S^3 .

Cette interprétation paraît assez artificielle ; mais l'étude des lois de décroissance au cours des premiers instants qui suivent l'excitation — lois dont il sera question dans un prochain chapitre — m'a suggéré une autre interprétation plus satisfaisante qui apparaît comme une extension des théories de M. Jean PERRIN sur l'« induction moléculaire ».

19. On sait que M. Jean PERRIN ⁽¹⁾ décrit « l'histoire » d'une molécule phosphorescente de la manière suivante :

Une molécule ordinaire ayant une énergie E_0 s'active brusquement au temps t_1 et acquiert une énergie E_1 qu'elle conserve un court instant. Au temps t_2 l'énergie tombe à une valeur E_2 intermédiaire entre E_0 et E_1 . La molécule est alors dans un état métastable et ne peut revenir directement à l'état E_0 . Au bout d'un temps qui peut être très long, la molécule se réactive jusqu'en E_1 et peut alors revenir à l'état initial E_0 , avec émission de lumière.

Adoptons ce schéma et imaginons que nous voulions multiplier le nombre des molécules activées d'énergie E_2 , par exemple en augmentant beaucoup l'intensité de la lumière excitatrice, alors une interaction deviendra possible entre deux molécules en état métastable, au cours de cette induction moléculaire d'une nouvelle espèce, une des molécules pourra revenir directement à l'état E_0 , tandis que l'autre acquerra l'énergie E_1 , ce qui lui permettra de revenir elle aussi à E_0 , un instant après avec émission de lumière. Ainsi, les molécules actives produites par illumination se détruiront rapidement jusqu'à ce que leur nombre soit devenu assez faible pour que chacune d'elles puisse être considérée comme isolée des autres.

On peut s'expliquer ainsi que — comme nous le verrons dans l'étude des lois de décroissance — alors que la fluorescence de ZnS croît à peu près comme l'intensité de la lumière excitatrice, la persistance de la phosphorescence en est à peu près indépendante : l'excès de phosphorescence initiale due à une forte excitation se détruisant en quelques instants par le jeu de l'induction moléculaire.

(1) Jean PERRIN, *Congrès Solway*, 1924.

CHAPITRE V

ACTION DES SUBSTANCES ÉTRANGÈRES

MODE OPÉRATOIRE

20. Métaux. — J'ai employé de préférence les métaux à l'état de chlorures. J'ai constaté, en effet, que l'ion chlore n'altère pas sensiblement les caractères de la phosphorescence du sulfure de zinc. De plus, il est relativement aisé d'avoir des chlorures purs.

Toutefois, j'ai fréquemment vérifié les résultats obtenus en me servant d'autres sels. En particulier, j'ai utilisé assez souvent les sulfates.

Enfin, chaque fois que cela m'a été possible, j'ai expérimenté avec le métal à l'état d'élément.

Dans le cas des chlorures, je prépare une solution titrée dans l'eau pure, contenant 1 gramme de métal par litre de solution. Au moyen de cette première solution, j'en obtiens de proche en proche une série d'autres dont les titres décroissent en progression géométrique. Avec ces solutions et le mélange explosif soufre-zinc, je prépare des pâtes bien homogènes, que je repulvérise après dessiccation.

Dans le cas où l'on veut employer le métal à l'état d'élément, il faut se le procurer en poudre impalpable. La difficulté est de réaliser l'homogénéité du mélange dans le cas des faibles concentrations. J'y arrive en mélangeant d'abord une masse 1 du métal en poudre avec une masse égale du mélange zinc-soufre ; puis en mélangeant la masse 2 ainsi obtenue avec une masse 2 de mélange explosif ; puis la masse 4 ainsi obtenue avec une masse 4 de produit pur, etc... Malheureusement, il est rare de pouvoir se procurer un métal à la fois très pur et en poudre impalpable. Toutefois, lorsque cela a été possible, (Cd, Al, Mg, Fe, Ni, Cu, Mn), les résultats obtenus ont été identiques à ceux provenant de l'emploi des chlorures.

J'appelle indice de concentration le rapport :

$$K = \log \frac{\text{masse du soufre présent dans le sulfure}}{\text{masse du métal incorporé}}.$$

Pour chaque métal expérimenté, je constitue une série principale avec $K = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots$ Puis, dans le cas où un phénomène intéressant semble se manifester entre deux valeurs consécutives de K , je prépare une série secondaire, dans laquelle K varie par fraction de $1/10$ d'unité.

Pour rendre les résultats comparables, je me suis efforcé, chaque fois que cela était possible, d'opérer dans des conditions physiques identiques.

Ainsi, dans le cas des mélanges recevant le métal sous forme de chlorure, j'ai systématiquement fait les explosions sur des doses de 18 grammes, auxquelles j'avais incorporé 2 cm^3 de solution de chlorure. J'obtenais le réglage de la concentration en faisant varier le titre de la solution et non pas en modifiant la quantité de celle-ci. J'ai ainsi préparé plusieurs centaines d'échantillons de sulfure de zinc, constituant par leur ensemble une sorte de réseau embrassant tous les métaux et toutes les concentrations possibles.

J'ai toujours cherché à utiliser les métaux à l'état de très grande pureté. Je dois dire cependant que la pureté absolue spectrographique ne peut être obtenue qu'exceptionnellement. Toutefois, il convient de remarquer que le métal principal ne se trouvant généralement dans le sulfure de zinc qu'à l'état de trace, si ce métal contient lui-même des traces d'impureté, le sulfure de zinc obtenu ne contient les dites impuretés qu'à des doses tout à fait inappréciables.

Résultats. — L'étude d'ensemble que j'ai ainsi effectuée m'a montré que la totalité des métaux se répartissait très nettement en trois types bien distincts :

21. 1^{er} type. — Le plomb qui, seul entre tous les métaux, s'est révélé tout à fait inactif sur la phosphorescence du sulfure de zinc, même à forte concentration, même pour $K=1$, c'est-à-dire lorsque la masse de Pb ajoutée est égale à $1/10$ de celle du soufre contenu dans le sulfure. Bien entendu, il y a affaiblissement de l'intensité de la phosphorescence, résultant de ce que le sulfure de zinc phosphorescent est en quelque sorte dilué dans un milieu inactif ; mais cette diminution toute physique est la même que si on avait mélangé le sulfure de zinc phosphorescent tout préparé avec une substance inerte quelconque.

Dans le cas particulier du plomb à forte concentration, j'ai employé le chlorure de plomb à l'état solide.

22. 2^e type. — Les cinq métaux que j'appelle hyperactifs. Les métaux de ce groupe sont caractérisés par ce fait qu'ils agissent puissamment sur la phosphorescence du sulfure de zinc, même à l'état de très faible trace. Ce sont les métaux de nombre atomique 25, 26, 27, 28 et 29 qui précèdent immédiatement le zinc (30) dans le tableau périodique des éléments, à savoir : Mn, Fe, Co, Ni et Cu.

Ce groupe est nettement tranché. Ainsi, Cr (24) d'une part, et Ga (31) et Ge (32) d'autre part, ont été trouvés peu actifs, même à concentration de $1/100$ tandis que les métaux hyperactifs agissent tous à concentration de 10^{-5} .

Je reviendrai sur la nature des altérations apportées à la phosphorescence du sulfure de zinc par l'adjonction des métaux hyperactifs.

23. 3^e type. — Formé par tous les autres métaux. Ces métaux altèrent la phosphorescence à des doses de l'ordre de 1/100. Ils en diminuent l'intensité et en accélèrent la déperdition au cours du temps ; ils jaunissent la teinte de la lumière émise.

A noter une remarque curieuse : lorsque la teinte de la phosphorescence est jaunie par un métal du 3^e groupe, il suffit d'exposer le sulfure à un faisceau de radiations infra-rouges pour lui restituer momentanément la couleur de phosphorescence normale, verte.

Quant au zinc lui-même, on peut le considérer comme appartenant au 3^e groupe, car un léger excès de zinc dans le mélange zinc-soufre jaunit et altère la phosphorescence du sulfure.

Le cadmium qui dans les anciennes méthodes de préparation de ZnS phosphorescent, jouait un rôle important et pouvait remplacer isomorphiquement une partie du zinc, ne manifeste aucune action intéressante dans le cas de la méthode par explosion, il se classe simplement parmi les métaux du 3^e groupe.

II. — ACTION DES MÉTALLOÏDES

24. Les métalloïdes sont d'une façon générale peu actifs : au contraire des métaux qui sont généralement nuisibles et qui jaunissent la couleur de la phosphorescence, les métalloïdes sont souvent un peu favorables et bleussent la phosphorescence. L'iode et le brome en particulier se montrent assez favorables, ainsi que le phosphore d'une part, le selenium et le tellure d'autre part.

Il convient de noter, dans le cas de beaucoup de métalloïdes, qu'une très notable partie de leur masse doit être volatilisée au cours de l'explosion ; de sorte qu'il est difficile de parler des concentrations utiles de ces corps.

L'iode s'introduit en solution alcoolique, le phosphore en solution dans le sulfure de carbone, le mélange explose spontanément lorsque le sulfure de carbone s'est suffisamment évaporé.

Le soufre peut être considéré comme agissant ainsi que les autres métalloïdes. En effet, un excès de soufre dans le mélange explosif est toujours favorable. Mais le résultat ne dépend pas de la valeur numérique de cet excès, à moins que par suite de son importance, l'explosion ne soit devenue trop pénible à amorcer.

Seul le carbone, à l'état de graphite ou de charbon de bois, se montre nuisible, même à faible dose. Peut-être n'y a-t-il là qu'un phénomène physique d'absorption de la lumière de phosphorescence, dû à la couleur noire du charbon ? Néanmoins, l'altération de la phosphorescence se manifeste même lorsque la concentration est trop faible pour que le sulfure soit teinté en gris d'une façon appréciable.

III. — ACTION DES CORPS COMPOSÉS

25. La plupart des corps composés provoquent de légères variations de teinte et modifient la réaction à l'infra-rouge. La phosphorescence est généralement un peu atténuée, et l'optimum d'excitation déplacé vers les grandes longueurs d'onde.

Toutefois, si l'on fait une pâte en incorporant au mélange explosif une petite quantité d'un solvant organique, tel que éther, sulfure de carbone, chloroforme, acétone, alcool, le mélange donne, par explosion, des sulfures phosphorescents dont la teinte est légèrement bleuie et la persistance un peu accrue.

La benzine fait exception, mais l'on peut admettre que cela est dû à la production d'une petite quantité de charbon.

26. Il faut faire une mention à part pour l'anhydride borique, qui exerce une action très favorable pour la phosphorescence, action qui n'est pas due au bore, mais bien à la molécule B^2O^3 elle-même.

F. PREVER a fait une étude spéciale du rôle de l'anhydride borique et il a montré que l'action favorable était due à ce que B^2O^3 facilite la cristallisation de ZnS . Il a montré aussi que B^2O^3 pouvait être introduit soit directement, soit sous forme de borate d'ammonium, et qu'une fois le produit préparé, on pouvait retirer le B^2O^3 qui se trouve dans le produit, en le laissant pendant un temps très long en contact avec de l'acétone, sans que les caractéristiques physiques de la phosphorescence du sulfure soient modifiées par cette opération.

CHAPITRE VI

LES MÉTAUX HYPERACTIFS

27. Nous avons vu que les métaux hyperactifs sont au nombre de cinq Mn, Fe, Co, Ni et Cu.

Le manganèse est un phosphorogène classique de ZnS. Il diminue assez considérablement la persistance de la phosphorescence du sulfure de zinc, mais ne diminue pas sensiblement sa fluorescence à l'ultra-violet. Il communique à la phosphorescence une teinte jaune ou orangée suivant que la concentration est plus ou moins faible. Il provoque une triboluminescence de même couleur, extrêmement brillante et qui a été souvent remarquée. Il rend le sulfure de zinc beaucoup plus apte à s'illuminer aux lumières peu actiniques. Enfin, il rend le sulfure plus rapidement impressionnable à la lumière, c'est le moins puissant des hyperactifs. Il agit à partir de 10^{-5} . Si la concentration s'élève à 10^{-2} , la phosphorescence est presque complètement détruite. La fluorescence résiste beaucoup mieux.

Le spectre d'émission du sulfure de zinc au manganèse se compose d'une bande α principale, orangée. Il y aurait également, d'après R. TOMASCHEK, une bande bleue β et une bande rouge γ .

La couleur de la fluorescence est assez différente de celle de la phosphorescence. Pour une concentration $K=2,8$, le sulfure est jaune en fluorescence et vert en phosphorescence.

Dans ce cas, un faisceau infra-rouge rétablit la couleur jaune, au contraire de ce qui se passe dans le cas où un métal du 3^e groupe ayant jauni la phosphorescence, l'infra-rouge rétablit la couleur verte.

Quant à la triboluminescence, elle est maximum pour $K=2$, alors que la phosphorescence est presque détruite ; la triboluminescence subsiste encore, très brillante, à la limite supérieure de concentration compatible avec l'amorçage de l'explosion, à savoir pour $K=1$. Cette triboluminescence est facilement visible en plein jour.

23 Le fer agit comme poison de la phosphorescence ; dès la concentration de 10^{-6} , la fluorescence est détruite aussi bien que la phosphorescence. Toutefois,

si le sulfure empoisonné par le fer contient une faible trace de cuivre, la fluorescence peut être partiellement rétablie.

Le nickel a une action presque identique à celle du fer : sa sensibilité est la même : 10^{-6} . La seule différence est que le cuivre ne peut rétablir la fluorescence détruite par le nickel.

Le cobalt est le plus puissant des hyperactifs. Il tue la phosphorescence à partir d'une concentration de 10^{-7} .

La sensibilité du sulfure de zinc phosphorescent préparé par la méthode de l'explosion est même, vis-à-vis du cobalt, supérieure à celle de l'analyse spectrale.

29. Le cuivre, considéré généralement comme le principal phosphorogène pour le sulfure de zinc, agit, lors de la méthode par explosion, comme un poison de la phosphorescence.

Alors que, dans les méthodes classiques de préparation, le cuivre se montre nécessaire et semble agir d'une façon optimum à une concentration de l'ordre de 10^{-4} , j'ai trouvé que le produit rigoureusement exempt de cuivre est très phosphorescent. L'action de $0,7 \cdot 10^{-5}$ de cuivre réduit la phosphorescence initiale à $1/8$ de sa valeur. (Observation faite après excitation de la phosphorescence par la lumière d'un arc au mercure filtré par du verre de Wood.)

Par contre, en prenant comme source excitatrice une simple lampe électrique à incandescence (relativement peu actinique) cette même dose de $0,7 \cdot 10^{-5}$ de cuivre se montre favorable et double à peu près la phosphorescence que présenterait le sulfure de zinc pur excité dans les mêmes conditions.

30. On voit, sur cet exemple, la relativité des notions de phosphorogènes et de poisons de la phosphorescence. C'est, en effet, que la valeur d'une phosphorescence n'est pas une notion définie : le sulfure de zinc pur, par exemple, s'illumine mieux à l'ultra-violet que le sulfure classique, il s'illumine au contraire moins bien à la lumière d'une lampe à incandescence ; lequel des deux produits doit on considérer comme le plus phosphorescent ? La question n'a pas de sens. Il faut tenir compte aussi de la persistance de la phosphorescence : les résultats des comparaisons entre deux produits phosphorescents seront parfois bien différents selon que cette comparaison aura été faite immédiatement après l'excitation ou quelques secondes plus tard.

Pour toutes ces raisons, je propose de remplacer les notions mal définies de phosphorogènes et de poisons par celle plus simple de corps hyperactifs, c'est-à-dire modifiant les caractéristiques de la phosphorescence lorsqu'on les incorpore à très faibles doses aux corps phosphorescents.

31. Resterait à expliquer pourquoi les cinq métaux hyperactifs sont groupés ensemble dans le tableau périodique et pourquoi ce sont précisément les métaux qui précèdent immédiatement le zinc dans cette classification.

Peut-être est-ce simplement une question de poids atomique : un métal

ne pourrait agir, à faible dose, sur le sulfure de zinc phosphorescent que si son poids atomique est suffisamment voisin de celui du zinc. On a : $Mn=55$; $Fe=56$; $Co=59$; $Ni=59$; $Cu=64$; $Zn=65$. Mais, d'autre part, il faudrait encore que ce poids atomique fût inférieur à celui du zinc, car $Ga=70$ et $Ge=72$ quoiqu'ayant des poids atomiques voisins de celui du zinc, ont été vérifiés dépourvus de la propriété d'être hyperactifs.

CHAPITRE VII

LIAISON AVEC LA MÉTHODE DU FOUR

32. Parmi les substances dont j'ai essayé l'action sur la phosphorescence du sulfure de zinc, il y en a beaucoup pour lesquelles cette étude ne peut être faite que par la méthode par explosion. Tel est le cas des métalloïdes volatils comme l'iode et le phosphore, ou des solvants organiques comme le sulfure de carbone et l'éther.

Mais il y a un cas où les expériences sont à peu près aussi faciles à réaliser par les deux méthodes, c'est le cas où l'on étudie l'action des métaux.

Or, nous avons vu que pour ce qui concerne le cuivre, par exemple, les résultats obtenus par la méthode par explosion diffèrent considérablement de ceux obtenus par la méthode du four. Il était intéressant de voir s'il en serait de même pour les autres corps hyperactifs et de tenter le raccordement des deux méthodes de préparation.

Il m'a paru que la raison principale de la différence des résultats obtenus devait être cherchée dans la différence des températures auxquelles on opère, ainsi que dans la différence des durées de cuisson.

Pour le vérifier, j'ai préparé des sulfures de zinc phosphorescents activés au cuivre par la méthode du four, à des températures allant depuis 800° C. jusqu'à 1400° C. (Au-dessous de 800°, on ne peut obtenir de produits phosphorescents, mais seulement un peu fluorescents, et le four à baguettes chauffantes dont je disposais ne permettait pas de dépasser 1400°.)

J'ai constaté que la concentration optimum du cuivre diminue régulièrement à mesure que la température augmente. Ainsi :

à 800°	j'ai trouvé	10^{-4}
à 1200°	»	$0,7 \cdot 10^{-4}$
à 1400°	»	$0,3 \cdot 10^{-4}$

A noter que, parallèlement à cette diminution de la concentration optimum, la durée optimum de cuisson diminuée aussi considérablement. Ainsi :

à 800°	elle est de	2 heures
à 1200°	»	20 minutes
à 1400°	»	5 minutes.

La concentration optimum de fondant suit aussi une loi analogue.

Or, au cours de la réaction explosive du mélange zinc-soufre, on atteint une température de l'ordre de 3.000 degrés et, en même temps, la durée de cuisson s'abaisse à un temps de l'ordre de la seconde. On peut donc supposer que la concentration optimum du cuivre a continué sa décroissance jusqu'à devenir pratiquement nulle ⁽¹⁾.

33. Il est à remarquer que ce que j'ai dit du rôle du cuivre dans la méthode par explosion, à savoir que le cuivre agit aussi bien comme poison que comme phosphorogène selon la lumière qui a servi à exciter la phosphorescence, se retrouve dans le cas de la méthode du four, à cela près que les concentrations de cuivre utilisées doivent être beaucoup plus grandes.

Ainsi, dans la méthode du four, si l'on dépasse un peu la concentration 10^{-4} , on trouve que le cuivre agit comme poison, mais qu'en même temps il déplace la sensibilité du sulfure phosphorescent vers les radiations de grandes longueurs d'onde.

En ce qui concerne les métaux fer, nickel, cobalt, j'ai retrouvé leur action nocive sur la phosphorescence obtenue par la méthode du four, mais nettement moins marquée que dans la méthode par explosion. Là aussi, il semble donc y avoir eu augmentation de la sensibilité avec l'augmentation de la température.

Quant au cinquième hyperactif, le manganèse, la variation de sa sensibilité est beaucoup moins nette, si même elle existe. Dans les limites de la précision expérimentale — précision d'ailleurs assez faible dans ce genre d'expériences — on peut dire que l'action du manganèse est à peu près indépendante de la température.

⁽¹⁾ COUSTAL et PREVET, *C. R.*, **190**, p. 739 (1930).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE PHYSIQUE DE LA PHOSPHORESCENCE DU SULFURE DE ZINC

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

34. La décroissance de la phosphorescence des corps photoluminescents après leur illumination a été étudiée par plusieurs auteurs ; les résultats obtenus ne sont ni simples ni concordants, sauf dans le cas des photoluminescences brèves des corps autres que les sulfures alcalino-terreux pour lesquels on trouve invariablement une décroissance exponentielle :

$$I = I_0 e^{-\alpha t}.$$

Pour les sulfures alcalino-terreux et plus particulièrement pour le sulfure de zinc, les formules proposées sont de plusieurs types :

1^o Type « exponentiel » (LENARD et HAUSER ⁽¹⁾, H. KUPPENHEIM). Les formules de ce type sont des sommes d'un grand nombre d'exponentielles.

2^o Type « linéaire » (E. L. NICHOLS et MERRIT, H. L. HAWES ⁽²⁾). Dans ce type, on représente $\frac{1}{\sqrt{I}}$ en fonction de t par une succession de segments rectilignes faisant des angles brusques.

3^o Type « hyperbolique » (H. BECQUEREL ⁽³⁾, L. DARWIN ⁽⁴⁾, Ch. HENRY ⁽⁵⁾,

⁽¹⁾ LENARD et HAUSER, *Heid. Ber.* (1912), 12.

⁽²⁾ E. L. NICHOLS et H. L. HAWES, *Proc. nat. acad. scien.* (4), n^o 10, oct. 1918.

⁽³⁾ H. BECQUEREL, *Journ. de phys.*, 3, I, p. 37 (1892).

⁽⁴⁾ L. DARWIN, *Phil. Magaz.* 5. II, p. 209 (1881).

⁽⁵⁾ Ch. HENRY, *N. C. R.*, 116, p. 98 (1893).

MICHEL⁽¹⁾, A. A. GÜNTZ⁽²⁾. Toutes les formules de ce type sont des cas particuliers de la formule générale :

$$I^m(t + A) = B$$

Elles présentent d'ailleurs une grande variété dans leurs coefficients, B n'est pas toujours supposé proportionnel à I_0^m ; m est généralement donné comme une fonction (non précisée) de la température.

Il est curieux de rapprocher quelques-unes de ces formules pour le sulfure de zinc vert au cuivre :

Ch. HENRY donne :

$$I^{0,5936}(t + 27,18) = 1647,5$$

A. A. GÜNTZ donne :

$$\begin{aligned} \text{pour } t, \text{ allant de } 0 \text{ à } 31,5 \text{ sec. : } I^{0,754}(t + 1) &= 653,6 \\ \text{et pour } t, \text{ allant de } 31,5 \text{ sec. à } l'∞ : I^{0,754}(t + 50) &= 1647,5. \end{aligned}$$

Les exposants de I donnés avec 3 et 4 chiffres, diffèrent dès la 1^{re} décimale, en revanche, on s'explique mal la coïncidence entre les valeurs des 5 chiffres du second membre : 1647,5 dans les deux cas.

4^o Enfin, il a encore été proposé des formules diverses. Ainsi WERNER⁽³⁾ donne :

$$I = I_1 e^{-at/2} + \frac{b}{\left(\frac{1}{\sqrt{I_2}} + \frac{t}{D}\right)^2}.$$

⁽¹⁾ MICHEL, *Arch. Sté phys. E. N. A.*, t. 92, p. 5 (1901).

⁽²⁾ A. A. GÜNTZ, Thèse Paris, 1925.

⁽³⁾ WERNER, *Ann. der Phys.*, 24, 164 (1917).

CHAPITRE II

LES CAUSES D'ERREURS DANS LES MESURES ET LES REMÈDES

35. Nous avons vu, dans l'historique de la première partie, que même en ce qui concerne les notions qualitatives relatives à la phosphorescence du sulfure de zinc bien des divergences ont toujours existé entre les affirmations des divers expérimentateurs.

En passant à l'historique des mesures quantitatives, nous avons vu les divergences faire place à un véritable chaos.

Une mise au point paraissait donc s'imposer.

Lorsqu'on veut étudier quantitativement la phosphorescence du sulfure de zinc, on se heurte à plusieurs difficultés. D'abord, les produits étudiés sont mal définis. Ensuite, le nombre de paramètres qui conditionnent l'intensité de la phosphorescence est extrêmement grand et la sensibilité du sulfure de zinc vis-à-vis de ces paramètres est souvent considérable. Enfin, la nature même de la lumière émise lors de la phosphorescence fait qu'il est difficile d'obtenir des mesures précises, en raison des imperfections de l'œil, imperfections qui prennent une grande importance pour les luminosités très faibles ou variant assez rapidement au cours du temps.

36. Pour éliminer les variations dues à la nature généralement mal définie du sulfure phosphorescent, j'ai étudié principalement mon sulfure de zinc préparé par explosion sans phosphorogène, ce sulfure étant assez facile à reproduire avec des propriétés toujours identiques.

Pour ce qui est de la multiplicité des paramètres, l'idéal serait de les déterminer tous et de les étudier un à un ; mais cette étude n'est guère praticable.

37. La solution la plus simple et aussi, actuellement, la plus utile consiste à renoncer délibérément à la grande précision, afin de trouver, si possible, des lois générales simples, valables en première approximation, quitte à déterminer, peu à peu, ultérieurement, des corrections pour tenir compte de telles ou telles circonstances.

C'est ainsi que pour ne pas avoir voulu perdre le bénéfice de mesures faites, pensaient-ils, avec une grande précision, plusieurs auteurs n'ont pas craint de

donner des lois de décroissance de la phosphorescence, représentées par plusieurs arcs de courbes distincts se raccordant en des points anguleux.

Il est bien certain que de telles courbes, même si elles représentent assez bien telle ou telle série de mesures expérimentales, ne pourront rien nous apprendre sur le mécanisme des phénomènes avant que des lois plus simples mais plus générales n'aient été dégagées.

38. Il reste encore la question des imperfections de l'œil qui, dans les méthodes habituelles photométriques, est chargé d'apprécier l'égalité d'éclat de deux plages lumineuses.

J'ai constaté, à la suite de plusieurs années d'expériences, qu'on pouvait faire l'éducation de cet organe et que, tout en diminuant beaucoup la fréquence des erreurs d'appréciation, on pouvait augmenter très notablement sa sensibilité.

Mais la véritable solution serait de supprimer complètement l'emploi direct de l'œil dans l'étude de la phosphorescence et de le remplacer par des cellules photoélectriques. Les cellules photoélectriques ne sont peut-être pas actuellement suffisamment au point pour ce genre d'études, cependant on peut espérer pouvoir s'en servir assez prochainement.

Etant donné ce qui a été dit des deux premières causes d'imprécision, j'ai cru pouvoir me contenter dans cette étude des observations faites oculairement.

CHAPITRE III

LES APPAREILS DE MESURES

39. J'ai eu souvent besoin d'apprécier rapidement les intensités de luminosités variables au cours du temps. Les méthodes photométriques habituelles qui peuvent être précises pour des intensités lumineuses constantes, deviennent alors très incertaines et très mal commodes. J'ai été amené à construire, en conséquence, deux appareils de mesures, spécialement adaptés aux conditions de la phosphorescence.

Dans le premier de ces appareils, « le phosphoromètre à tubes », j'ai eu surtout en vue la rapidité des mesures. Dans le second, « le coin phosphométrique », j'ai essayé de concilier une rapidité encore suffisante avec une précision un peu plus grande.

I. — LE PHOSPHOROMÈTRE A TUBES

40. Le phosphoromètre est constitué par un disque de bois ou de liège, sur le pourtour duquel sont fixés des tubes de verre, gros et courts, remplis de produits phosphorescents dont la luminosité a la même couleur et exactement la même loi de décroissance en fonction du temps, mais dont l'intensité est réduite dans un rapport constant connu lorsqu'on passe d'un tube au suivant.

Pour réaliser ces conditions, on prend deux sulfures de zinc de structure identique, mais dont un seul est phosphorescent. Dans le cas de la méthode par cuisson au four, il suffit d'incorporer le phosphorogène à un seul des deux sulfures. Dans le cas de la méthode par explosion, il n'y a qu'à incorporer un poison hyperactif, par exemple une trace de cobalt, dans un des deux sulfures. Les mélanges, suffisamment intimes, de deux sulfures dont un seul est phosphorescent, possèdent des phosphorescences dont les intensités diffèrent, mais qui, l'expérience le vérifie avec précision, décroissent toujours selon les mêmes lois.

Tant que la proportion de sulfure phosphorescent n'est pas inférieure au millième, la luminosité du mélange paraît à l'œil suffisamment homogène. Au microscope, avec un faible grossissement, le mélange apparaît au contraire comme présentant, sur un fond obscur, un mouchetage de points très lumineux, uniformément répartis si le mélange a été bien fait. L'expérience vérifie, de plus, que dans des mélanges faits en proportions différentes, les points lumineux sont tous d'aspect identique et ont une densité superficielle proportionnelle à la concentration du sulfure phosphorescent.

Pour les mesures grossières et très rapides, on peut se contenter de réduire l'intensité dans le rapport $1/2$ lorsqu'on passe d'un tube au suivant ; l'œil est normalement capable d'intercaler un ou deux intermédiaires entre deux termes consécutifs de la progression d'éclats ainsi réalisée. Avec assez d'entraînement, on peut même arriver à apprécier directement le quart de l'intervalle de luminosité entre deux tubes consécutifs ou, si l'on veut, un quart de « degré phosphorométrique ». Pour des intensités lumineuses même notablement différentes, une variation de un degré phosphorométrique provoque une impression visuelle comparable, car l'œil apprécie le rapport des intensités lumineuses plutôt que leur différence absolue.

Ce que j'appelle « degré phosphorométrique » d'une luminescence est ici le logarithme à base 2 de l'intensité absolue.

L'appareil peut, bien entendu, être construit pour n'importe quelle couleur de phosphorescence, afin de n'avoir à comparer que des luminosités provenant de phosphorescences identiques. Mais il convient de rappeler qu'au-dessous d'une certaine intensité l'œil perd la faculté de distinguer les couleurs, de sorte qu'un seul phosphoromètre peut alors servir pour n'importe quelle phosphorescence faible.

41. On peut employer le phosphoromètre à tubes de plusieurs manières. Une des plus simples est de le faire tourner lentement dans un faisceau ultra-violet bien défini, toujours le même (faisceau produit par une lampe à mercure alimentée par un courant constant) ; le corps à étudier est placé hors du faisceau et on caractérise une luminosité par le numéro du tube du phosphoromètre qui brille du même éclat.

Pour avoir des valeurs absolues, il suffit de mesurer une fois pour toutes l'éclat du tube dont la fluorescence est la plus grande, ce qui peut se faire par les méthodes photométriques habituelles.

Si l'on veut se servir de l'appareil pour étudier très rapidement la décroissance d'une phosphorescence quelconque pendant une dizaine de minutes après l'excitation, il suffit de déterminer avec un chronomètre les temps au bout desquels l'éclat de la phosphorescence en voie de décroissance devient successivement égal à celui des tubes consécutifs du phosphoromètre maintenu dans le faisceau ultra-violet.

Si l'on veut étudier une décroissance prolongée jusqu'à la limite de visibilité, on opérera par comparaison avec la décroissance de la substance phosphorométrique préalablement étudiée par une autre méthode : après illumina-

tion du corps étudié et du phosphoromètre, on les laisse décroître selon leur loi propre et on note les instants où il y a égalité d'éclat entre le corps à décroissance inconnue et le contenu d'un des tubes du phosphoromètre.

Pour que toutes ces mesures de décroissance aient une signification, il faut, bien entendu, s'arranger pour avoir une température constante pendant toute l'expérience.

Pour l'étude des produits fixés sur des écrans, on peut remplacer, avec avantage, les tubes du phosphoromètre par de petits écrans phosphorométriques, préparés selon le même principe. Mais lorsqu'on prépare des écrans, on ne peut si l'on opère à la main obtenir une constance absolue pour les quantités de matières employées par unité de surface d'écran ; de sorte qu'il faut les étalonner séparément, ce qui peut se faire au moyen du phosphoromètre à tubes, par exemple.

II. — LE COIN PHOSPHOROMÉTRIQUE

42. Le coin phosphorométrique est un instrument plus précis que le phosphoromètre ; il permet des mesures à $1/10$ de degré phosphorométrique près. Il est d'un emploi moins rapide et moins commode que le phosphoromètre, mais il permet de mesurer facilement des variations d'éclat momentanées inférieures à un degré phosphorométrique.

L'appareil est constitué par un système optique qui, au moyen de plusieurs réflexions totales, amène dans le champ d'un oculaire deux faisceaux lumineux, dont l'un provient d'une source connue et l'autre du corps phosphorescent étudié. Comme source lumineuse de comparaison, on peut employer à volonté des écrans phosphorescents au sulfure de zinc radioactivé, d'intensités diverses, mais préalablement étalonnés, ou une surface translucide éclairée par une toute petite lampe électrique, d'intensité connue, enfermée dans une boîte opaque pour éviter l'action de lumières parasites sur la substance étudiée.

La méthode est celle de l'égalité d'éclat entre deux plages lumineuses contiguës. Pour réaliser cette égalité d'éclat, on déplace sur le trajet d'un des faisceaux un coin photométrique étalonné. Ce déplacement s'effectue au moyen d'une vis et se repère au moyen d'une graduation, cette graduation, faite directement en fractions de degrés phosphorométriques, est rendue visible dans l'obscurité grâce à une peinture lumineuse, ce qui en permet la lecture immédiate.

CHAPITRE IV

DÉCROISSANCE A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

I. — REMARQUE PRÉLIMINAIRE

43. Pour que les mesures effectuées aient une signification, il est indispensable de prendre quelques précautions qui ont trop souvent été omises.

Pendant toute la durée de la décroissance de la phosphorescence, il faut s'arranger de manière à ce que la température du produit reste très exactement constante, des variations accidentelles de la température amenant des perturbations considérables, même si ces variations sont seulement l'ordre du degré centigrade.

Avant de commencer une série de mesures, il faut s'assurer que l'écran ou les poudres étudiés sont dépourvus de tout résidu phosphorescent antérieur, et pour cela il ne suffit pas que le sulfure soit resté dans l'obscurité, même un temps considérable, il faut encore l'avoir porté pendant une dizaine de minutes à une température de l'ordre de 100°, ou bien l'avoir exposé, pendant un temps égal, à l'action d'un faisceau intense de rayons infra-rouges. L'expérience montre, en effet, que l'émission phosphorescente cesse bien avant que l'énergie lumineuse emmagasinée ait été dissipée, et que ce résidu d'énergie lumineuse, conservé à l'état latent par les sulfures, modifie l'allure de la décroissance lors d'une nouvelle excitation, surtout si cette nouvelle excitation n'est pas de même nature que celle qui avait provoqué le résidu en question.

II. — OBSERVATIONS QUALITATIVES

44. Considérons le cas où la température est maintenue constante, à 15° C. par exemple, et où la nature de la lumière excitatrice est bien déterminée, ce sera notamment la lumière d'un arc au mercure filtrée par un verre de Wood à l'oxyde de nickel, lumière qui peut être considérée comme ultra-violette, monochromatique, de longueur d'onde 0^m366. (Ce monochromatisme n'est d'ailleurs pas rigoureux.)

Il reste deux paramètres importants à étudier : l'intensité de la lumière excitatrice et la durée d'exposition du sulfure à l'action de cette lumière excitatrice.

De simples expériences qualitatives montrent tout de suite que la durée d'exposition a une influence énorme sur la persistance de la phosphorescence. La phosphorescence produite par une exposition très brève à la lumière, exposition obtenue, par exemple, par le déclenchement d'un obturateur photographique, est beaucoup plus fugace que celle produite par une exposition prolongée à une lumière de même nature, mais d'intensité beaucoup plus faible.

45. On peut, pour le montrer, prendre un écran vierge c'est-à-dire ayant été débarrassé par la chaleur ou par l'infra-rouge de tout résidu d'énergie lumineuse — appliquer sur cet écran une croix métallique et exposer le tout, pendant un quart d'heure, au rayonnement ultra-violet de la lampe à mercure, en maintenant l'écran suffisamment éloigné de la lampe pour que la phosphorescence acquise soit assez faible ; on retire alors l'écran, et on le recouvre avec une plaque métallique, dans laquelle a été laissée à jour une croix identique à celle de tout à l'heure. On s'arrange pour que la partie déjà illuminée de l'écran soit entièrement recouverte, puis on l'expose de nouveau à la lumière de l'arc, mais pendant un temps de l'ordre d'un dixième de seconde et tout près de la lampe. On obtient ainsi une image lumineuse de la croix, qui se détache sur le fond moins lumineux de l'écran. Si l'on attend quelques instants dans l'obscurité, on voit la croix lumineuse perdre progressivement de sa netteté, puis disparaître complètement. Mais, bientôt, l'image réapparaît inversée, c'est-à-dire en noir sur le fond lumineux, ce qui prouve avec évidence la plus grande rapidité de décroissance de la phosphorescence produite par une excitation brève.

46. Si l'on augmente de plus en plus la durée d'exposition à la lumière excitatrice, on voit la persistance de la phosphorescence augmenter progressivement, mais cette persistance tend assez rapidement vers une limite ; on peut considérer alors que le sulfure de zinc est saturé pour la lumière considérée. Le temps nécessaire pour obtenir cette saturation dépend beaucoup de l'intensité lumineuse. Lorsque cette intensité est grande, la saturation est obtenue pratiquement en quelques secondes. Lorsqu'elle est, au contraire, très faible, le temps nécessaire à la saturation peut atteindre plusieurs heures.

47. Si l'on veut maintenant se rendre compte de l'action de la lumière excitatrice seule, il convient de s'astreindre à toujours saturer le sulfure avant d'étudier sa décroissance. On arrive alors à cette observation curieuse que, bien que la phosphorescence initiale augmente à peu près dans les mêmes proportions que la lumière excitatrice, la durée de visibilité de l'écran dans l'obscurité reste pratiquement indépendante de cette intensité initiale : deux écrans saturés l'un par une lumière intense, l'autre par une lumière très faible, diffèrent beau-

coup d'éclat dans les premiers instants de la décroissance, mais, après quelques heures, les deux écrans sont indiscernables — toutefois, il n'y a jamais inversion.

48. Enfin, avant de traiter des mesures quantitatives, il y a encore une observation qualitative à signaler : On pourrait s'attendre à ce que l'intensité lumineuse d'un écran en voie de décroissance tende asymptotiquement vers zéro, de sorte que la persistance serait, théoriquement, infinie, et, pratiquement, ne serait limitée que par la sensibilité de l'œil. Il en résulterait qu'on ne pourrait parler, même approximativement, de la durée de la phosphorescence de tel ou tel écran, dans telle ou telle circonstance, puisque la sensibilité de l'œil peut, d'une fois à l'autre, varier dans de très grandes proportions. Cependant l'expérience montre que si l'on a soin, d'une expérience à l'autre, de maintenir la température constante, la durée de visibilité de la phosphorescence est une notion assez bien définie lorsque l'écran n'a pas été saturé.

C'est un fait facile à constater dans le cas des phosphorescences fugaces, produites par une excitation extrêmement brève de l'ordre du centième de seconde, on a l'impression que la phosphorescence arrive à la valeur zéro avec une vitesse non nulle. Dans les cas des phosphorescences très persistantes, on ne peut plus avoir directement cette impression.

Mais si, pour apprécier l'existence de la phosphorescence résiduelle, on a soin de s'être préalablement sensibilisé l'œil par un séjour d'une heure dans l'obscurité, on retrouve les mêmes durées de visibilité à moins d'une heure près, ce qui implique une précision de l'ordre de 10 %, très supérieure à celle avec laquelle on peut fixer le minimum perceptible pour l'œil.

III. — LA LOI DE DÉCROISSANCE

49. Les premières déterminations que j'ai faites l'ont été à la température de 15° et en employant la lumière ultra-violette de l'arc au mercure.

Il se trouve, fortuitement, qu'avec cette lumière, c'est précisément à la température de 15° environ que la loi de décroissance a le maximum de simplicité. L'ensemble des mesures peut se représenter, avec une précision de l'ordre de 10 %, par une formule du type suivant :

$$(I + A)(t + B) = C.$$

A et B étant des fonctions de l'intensité initiale et de la durée d'excitation et C étant une constante indépendante des conditions de l'excitation et dépendant seulement de la grosseur des grains de sulfure et, dans le cas d'un écran, des conditions de fabrication de l'écran.

B semble tendre vers zéro lorsque l'intensité d'excitation augmente indéfiniment, tandis que A semble tendre vers zéro lorsque la durée d'excitation augmente, c'est-à-dire lorsque le sulfure devient saturé.

On peut donc admettre que, pour le sulfure de zinc phosphorescent obtenu

par explosion sans addition de phosphorogène, la courbe de décroissance, dans le cas d'une température de 15° et d'une excitation saturante par l'ultra-violet de l'arc au mercure à grande intensité, est sensiblement une hyperbole équilatère :

$$I = \frac{C}{t}.$$

L'expérience m'a conduit à prendre pour valeur de la constante C : 0,0018 bougies par centimètre carré, lorsqu'on prend t en secondes dans le cas d'une poudre formée par des grains dont le diamètre moyen est de 16μ . Cette valeur de C varie d'ailleurs à peu près proportionnellement au diamètre des grains.

Avec la lumière d'un arc au mercure de 500 watts filtrée par un verre de Wood de 3 millimètres d'épaisseur, le sulfure de zinc étant excité pendant une dizaine de secondes tout près de la source lumineuse, la formule $I = \frac{0,0018}{t}$ est vérifiée d'une façon satisfaisante, pourvu que l'on n'envisage pas de valeurs de t sensiblement inférieures à la seconde. En pratique je n'ai d'ailleurs pu faire de mesures un peu précises qu'après l'écoulement de quelques secondes.

Quant à la phosphorescence initiale, elle est assez difficile à apprécier, car elle est toujours inférieure à la fluorescence du sulfure. On observe constamment, en effet, au moment où l'on coupe le courant alimentant l'arc, une chute brusque d'intensité accompagnée d'un changement de la teinte de la luminescence.

50. J'ai trouvé qu'une seule courbe suffisait à représenter tous les cas de sulfures non saturés illuminés par une lumière d'intensité faible.

L'hyperbole équilatère $I = \frac{C}{t}$ étant tracée, il suffit de choisir les axes de coordonnées parallèlement aux asymptotes de façon que l'ordonnée initiale représente l'intensité initiale à l'échelle du dessin et que l'abscisse finale représente la durée de visibilité de la phosphorescence.

Les diverses courbes de décroissance sont ainsi des arcs finis d'une même branche infinie d'hyperbole équilatère.

Ceci explique d'une façon satisfaisante les apparences qualitatives observées la quasi indifférence de la durée de visibilité de la phosphorescence du sulfure saturé vis-à-vis de l'intensité excitatrice, ainsi que la faible persistance des sulfures non saturés.

Diminuer la durée d'exposition à la lumière, revient à relever l'axe des temps parallèlement à lui-même.

Diminuer l'intensité excitatrice revient à déplacer l'axe des intensités vers la droite, toujours parallèlement à lui-même.

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

51. La température est un des facteurs les plus importants en ce qui concerne la décroissance de la phosphorescence du sulfure de zinc. Beaucoup d'expérimentateurs l'ont fait passer au second plan, parfois même l'ont complètement négligé, cependant une formule de décroissance n'a de signification que si l'on précise la température à laquelle on a observé ladite décroissance et surtout si l'on s'est assuré que cette température ne variait pas au cours du temps. L'expérience m'a montré que les effets des variations de la température au cours de la décroissance peuvent être beaucoup plus importants que ceux résultant du temps lui-même lorsque la température est rigoureusement constante.

J'étudierai séparément l'influence d'une température constante sur la forme de la loi de décroissance du sulfure de zinc phosphorescent, et l'influence des variations de la température au cours de cette décroissance.

a) COURBES DE DÉCROISSANCE AUX DIVERSES TEMPÉRATURES

52. J'ai effectué des séries de mesures d'intensités de phosphorescence en cours de décroissance avec du sulfure de zinc préparé par explosion et sans phosphorogène en opérant à diverses températures constantes, échelonnées entre -190° (température de l'air liquide) et $+200^{\circ}$, la température du sulfure restant la même au cours de l'excitation et au cours de la décroissance. L'excitation durait assez longtemps pour que le sulfure puisse toujours être considéré comme saturé. De plus, le sulfure était vidé de toute phosphorescence résiduelle visible ou invisible avant chaque expérience.

Qualitativement, on vérifie tout de suite que la décroissance de la phosphorescence est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Pour préciser quantitativement cette notion, j'ai préféré opérer par comparaison entre les intensités de deux échantillons du même sulfure de zinc phosphorescent excités à saturation par la même lumière ultra-violettes intense et

évoluant chacun à une température déterminée. Dans ces conditions, j'ai noté les instants où la différence d'éclat entre les sulfures se trouvait être un nombre entier de degrés phosphorométriques, et j'ai pu dégager cette loi générale que les instants successifs ainsi notés étaient toujours sensiblement en progression géométrique. Si l'on tient compte de la forme de la loi trouvée à 15°, ceci implique pour la décroissance à une température quelconque une formule du type $I = \frac{C}{t^n}$, n étant une fonction de la température, nous savons déjà que pour $t = 15$, on a sensiblement $n = 1$.

Supposons que nous voulions comparer la décroissance du sulfure à la température θ , à la décroissance du même sulfure à la température θ' . Nous aurons :

$$I_{\theta} = \frac{C_{\theta}}{t^{n_{\theta}}} \quad I_{\theta'} = \frac{C_{\theta'}}{t^{n_{\theta'}}}$$

$$\frac{I_{\theta'}}{I_{\theta}} = \frac{C_{\theta'}}{C_{\theta}} t^{n_{\theta} - n_{\theta'}}$$

Les degrés phosphorométriques sont, à une constante près, les logarithmes à base 2 des intensités :

$$i_{\theta} = \log_2 I_{\theta} + \alpha$$

$$i_{\theta'} = \log_2 I_{\theta'} + \alpha$$

d'où :

$$i_{\theta'} - i_{\theta} = \log_2 \frac{C_{\theta'}}{C_{\theta}} + (n_{\theta} - n_{\theta'}) \log_2 t$$

$$\Delta(i_{\theta'} - i_{\theta}) = (n_{\theta} - n_{\theta'}) \Delta \log_2 t$$

si on prend :

$$\Delta(i_{\theta'} - i_{\theta}) = 1$$

on aura :

$$n_{\theta} - n_{\theta'} = \frac{1}{\Delta \log_2 t}$$

soit α la raison de la progression géométrique formée par les instants où la différence d'éclat a varié de 1 degré phosphorométrique, t étant devenu αt , $\log_2 t$ est devenu $\log_2 t + \log_2 \alpha$
et par suite :

$$\Delta \log_2 t = \log \alpha$$

$$n - n = \frac{1}{\log_2 \alpha} = \frac{\log 2}{\log \alpha} = \frac{3}{10 \log \alpha}.$$

Il suffit donc de déterminer la raison α de la progression pour avoir immédiatement la différence des valeurs des exposants n pour les deux températures considérées.

53. J'ai trouvé ainsi pour n des valeurs que l'on trouvera dans la troisième colonne du tableau suivant. Les deux premières colonnes contiennent les températures ordinaires et absolues. Dans les deux dernières on trouvera les valeurs de n , calculées au moyen de deux formules empiriques.

θ	$T = 273 + \theta$	n (exp.)	$\frac{150}{438 - T}$	$\frac{T^3}{2,4 \cdot 10^7}$
-190°	83°	0,43	0,42	(0,02)
-80°	193°	0,62	0,61	(0,30)
0°	273°	0,91	0,91	(0,85)
$+15^\circ$	288°	1,00	1,00	1,00
$+22^\circ$	295°	1,05	1,04	1,07
$+55^\circ$	328°	1,40	1,36	1,47
$+90^\circ$	363°	2,00	2,00	1,99
$+105^\circ$	378°	2,2	(3,0)	2,25
$+200^\circ$	473°	4,4	(— 4,3)	4,4

On voit que la formule $n = \frac{150}{438 - T}$ rend compte des valeurs expérimentales de façon satisfaisante pour θ allant de -190° à $+90^\circ$, tandis que la formule $n = \frac{T^3}{2,4 \cdot 10^7}$ se trouve exacte depuis $\theta = 15^\circ$ jusqu'à $\theta = +200^\circ$.

54. Quant au coefficient C_0 , il est très difficile de déterminer sa valeur aux différentes températures, d'une façon un peu précise. En effet, l'intensité lumineuse varie extrêmement vite dans les premiers instants de la décroissance. On peut seulement dire que d'une façon générale C_0 est une fonction croissante de la température.

A noter qu'à la phosphorescence initiale s'ajoute une fluorescence de couleur un peu plus bleue et que cette fluorescence est maximum à une certaine température. L'éclat initial total a son maximum pour $\theta = 90^\circ$.

b) INFLUENCE DES VARIATIONS ACCIDENTELLES DE LA TEMPÉRATURE

55. L'expérience a montré que les variations accidentelles de la température du sulfure de zinc phosphorescent, au cours de la décroissance de sa luminosité, ont une influence considérable qui ne peut se déduire de la connaissance de la loi de décroissance aux diverses températures constantes.

Ainsi, si l'on observe deux écrans au sulfure de zinc, identiques, maintenus l'un à 15° C. l'autre à 30° C., d'une part on constate que, si l'on s'est arrangé pour que les intensités, une seconde après l'excitation, soient égales, la différence des intensités au bout d'un quart d'heure est seulement de l'ordre de $1/4$ de degré phosphorométrique ; d'autre part, si l'on pose les doigts au recto de l'écran à 15° — opération qui revient à produire une variation accidentelle de température, de même ordre de grandeur que la différence entre les températures constantes des deux écrans — on observe une illumination passagère, au point touché, pouvant atteindre plusieurs degrés phosphorométriques.

Si, au bout d'un instant, on retire les doigts, les points touchés ont un éclat qui décroît plus vite que celui des parties non touchées, et les taches lumineuses font peu à peu place à des taches nettement plus sombres que le reste de la surface des deux écrans observés.

Ainsi, le simple fait d'une augmentation passagère de température a pour conséquence l'expulsion d'une partie notable de l'énergie lumineuse émise par l'écran.

56. Si un écran lumineux à la température ordinaire, est plongé dans l'air liquide, sa luminosité devient nulle, mais réapparaît par réchauffement ; si même le réchauffement est très rapide la luminosité réapparaît plus intense que sur un écran identique n'ayant pas été plongé dans l'air liquide.

Si l'écran a été illuminé dans l'air liquide, il y acquiert une phosphorescence très notable, quoique plus faible qu'à la température ordinaire, et si on le réchauffe rapidement, il acquiert momentanément une luminosité considérable, pouvant être jusqu'à mille fois plus intense que celle qu'il possédait initialement.

On peut aussi éteindre la phosphorescence de l'écran par l'infra-rouge avant de le retirer de l'air liquide. Une luminescence brillante se produit tout de même au cours du réchauffement, l'illumination est seulement un peu moins intense que lorsqu'il n'y a pas eu action de l'infra-rouge.

D'une façon générale, un sulfure de zinc éteint par l'infra-rouge ou par le temps, à une certaine température, redevient lumineux lorsqu'on élève brusquement la température d'une quantité suffisante. Il faut, toutefois, que la plus basse des deux températures ne soit pas inférieure à 90°C, sans quoi on ne peut plus faire réapparaître de phosphorescence appréciable même par une élévation considérable de la température.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

J'ai mis au point une nouvelle méthode de préparation du sulfure de zinc phosphorescent (6) basée sur l'union directe du zinc et du soufre, pris à l'état de poudres impalpables très pures.

Cette réaction, de nature explosive et au cours de laquelle une température supérieure à 3.000° C. (8) est atteinte, présente une grande simplicité théorique et technique qui permet la reproduction facile de sulfures à caractéristiques invariables.

Grâce à cette méthode « par explosion », j'ai pu préparer un sulfure de zinc très phosphorescent quoique exempt de toute trace de phosphorogène tel que le cuivre ou le manganèse (17).

Le contrôle de ce résultat a été fait avec une grande rigueur par la méthode spectrographique des raies ultimes de A. de GRAMONT (13).

Pour concilier l'absence de phosphorogène avec les mesures de l'énergie lumineuse totale, d'une part, et avec les particularités de la décroissance de la phosphorescence de mon sulfure, durant les premiers instants qui suivent l'excitation, d'autre part, j'ai émis une hypothèse selon laquelle une induction moléculaire se produirait entre les molécules de sulfure activées dans un état métastable dès que la concentration de ces molécules deviendrait un peu importante (19).

J'ai montré la relativité des notions de phosphorogènes et de poisons de la phosphorescence et j'ai proposé pour les remplacer, celle de « corps hyperactifs » (27).

Les corps hyperactifs sont des métaux qui, incorporés à l'état de traces dans le sulfure de zinc, peuvent en modifier les caractéristiques phosphorescentes, ces modifications pouvant d'ailleurs être très variables ou même opposées selon les conditions de la préparation du sulfure, d'une part ; selon le mode d'excitation de la phosphorescence, d'autre part. Il n'y a vis-à-vis du sulfure de zinc que cinq corps hyperactifs : ce sont les métaux qui précèdent immédiatement le zinc dans la classification périodique ; à savoir : Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

Mn, agit surtout sur la teinte de la phosphorescence qui, de verte, peut devenir jaune ou orangée ; parallèlement à cette action, la persistance est réduite et la triboluminescence accrue.

Fe, Co, Ni agissent principalement comme poisons, la sensibilité de ZnS vis-à-vis du Co est de l'ordre de 10^{-7} , supérieure à celle de l'analyse spectrale.

Cu agit tantôt comme poison, tantôt comme phosphorogène (29), il sensibilise ZnS aux lumières peu actiniques.

En vue des mesures quantitatives, j'ai établi deux instruments adaptés aux conditions particulières de la phosphorescence : le phosphoromètre à tubes (40) et le coin phosphorométrique (42).

En ce qui regarde le sulfure phosphorescent pur, j'ai trouvé que pour une lumière excitatrice de constitution donnée et une température constante fixée, la courbe de décroissance dépend encore de l'intensité et de la durée d'action de la lumière excitatrice ; mais que cette courbe peut toujours s'obtenir par une translation convenable (50) de celle d'équation

$$I = \frac{C}{t^n},$$

C, étant une fonction de la grosseur des cristaux de sulfure et n , une fonction de la température. J'ai donné des expressions empiriques de ces deux fonctions (53).

J'ai étudié enfin l'action des fluctuations de la température au cours de l'émission phosphorescente (55).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES CELLULES PHOTOÉLECTRIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 Mai 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le Doyen,

J. PERRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Imprimerie des PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 2-6-1931.
